

2/3, BA/1  
DIALOG(R) File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007916195

WPI Acc No: 1989-181307/198925

Related WPI Acc No: 1984-178748

XRAM Acc No: C89-079978

XRPX Acc No: N89-138407

Optical fibre - has coating of oligomer contg. amide, urea or urethane  
gp. in macromolecular chain and monoethylene unsatd. monomer

Patent Assignee: DESOTO INC (DESP )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1118107	A	19890510	JP 88152066	A	19871030	198925 B
JP 93050454	B	19930729	JP 82105224	A	19820618	199333
			JP 88152066	A	19820618	

Priority Applications (No Type Date): JP 88152066 A 19871030; JP 82105224 A 19820618

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 1118107	A		6		
------------	---	--	---	--	--

JP 93050454	B		5	C03C-025/02	Div ex application JP 82105224 Based on patent JP 1118107
-------------	---	--	---	-------------	--

Abstract (Basic): JP 1118107 A

Fibre is coated with (a) oligomer and (b) monoethylene unsatd. monomer. The oligomer contains at least one gp. of amide, urea or urethane is a macromolecular chain. The bind between the gps. contains at least one 2-6C polyalkylene polyether structure. A monoethylene unsatd. polymerising gp. is bound to the macromolecular chain. The oligomer has the polyalkylene polyether structure, 40-90 wt. %.

USE - The oligomer and the monoethylene unsatd. monomer have softness and toughness. The oligomer and the monoethylene unsatd. monomer provide the optical fibre with good coating. 0/0

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-50454

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑳ 公告 平成5年(1993)7月29日

C 03 C 25/02  
G 02 B 6/44

3 0 1 A

B 7821-4 G  
7036-2 K

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光ファイバー

⑰ 特 願 昭63-152066

⑱ 公 開 平1-118107

⑲ 出 願 昭57(1982)6月18日

⑳ 平1(1989)5月10日

㉑ 特 願 昭57-105224の分割

⑳ 発 明 者 ロバート イー. アン アメリカ合衆国イリノイ州ホフマン イースティツ, コー  
セル ルドウエル レン 533㉒ 出 願 人 デイーエスエム ナム オランダ国6411 エルビー ヒーアレン ヒット オーバ  
ローゼ フェンノート ールン 1  
シャツプ

㉓ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

審 査 官 寺 本 光 生

## 1

## 2

## ㉔ 特許請求の範囲

1 ① 高分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた1種以上の基を含み、この等の基の間の結合が炭素数2～6のポリアルキレンポリエーテル構造から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該高分子鎖にモノエチレン性不飽和重合性基を結合し、前記ポリアルキレンポリエーテル構造が40～90重量%を占めるオリゴマー、および

② モノエチレン性不飽和モノマーを含有してなるコーティング組成物の硬化物で被覆された光ファイバー。

2 モノエチレン性不飽和モノマーとしてガラス転移温度が10℃以下のホモポリマーを形成するモノマーと強い水素結合を形成しうるモノマーとを併用した特許請求の範囲第1項記載の光ファイバー。

3 ガラス転移温度10℃以下のホモポリマーを形成するモノマーがアクリル系モノマーである特許請求の範囲第2項記載の光ファイバー。

## 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、放射線で硬化することにより、柔軟にして強靱な硬化フィルムを与えるコーティング

組成物で被覆硬化した光ファイバーに関する。

## 〔従来の技術〕

最近、光ファイバーは通信に用いられる光の伝送のために重要となつてきた。光ファイバー用ガラスファイバーは、表面を保護し、強度を保持し、機械的に動かすときのマイクロベンディングを防ぐため、また光ファイバーが温度変化を受けたときのマイクロベンディングを防ぐためコーティングが施される。これ等の複雑な特性を満たすためには特殊なコーティングが要求される。すなわち、柔軟さと強靱さの両方が要求される。その上、この強靱さは堅さを伴わず達成されなければならない。堅さがあるとコーティング材が低温になつた時マイクロベンディングの原因となるからである。

従来、光ファイバー用ガラスファイバーのコーティング組成物としては熱硬化型シリコン樹脂が使用されてきたが、シリコン樹脂の硬化速度が遅いためガラスファイバーのコーティングの生産性を上げることが難しいこと、およびシリコン樹脂のみの一層コーティングでは柔軟さはあるが強靱さはないためさらにその外側にナイロン等の保護層が必要である。このため、これ等のシリコン樹脂の欠点を克服するため放射線硬化型のコーティ

ング組成物の研究が行なわれてきたが、十分満足するものは得られなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来の放射線硬化型コーティング組成物は硬化すると固いものとなる。勿論これ等のコーティング組成物に、そのポリマーのガラス転位温度(T<sub>g</sub>)が低い放射線硬化型モノマーを多量に配合して放射線硬化すると、比較的軟い被覆層を形成することができるが強度は弱くなり強靱さにも乏しい。

本発明者は、放射線硬化により柔軟さと強靱さを兼ね備えかつ硬化速度が大きいコーティング組成物の硬化物で被覆された光ファイバーを開発することを目的として鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は放射線硬化型コーティング組成物の硬化物で被覆された光ファイバーを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明で使用する放射線硬化型コーティング組成物は

① 高分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた1種以上の基を含み、この等の基の間の結合が炭素数2～6のポリアルキレンポリエーテル構造から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ該高分子鎖にモノエチレン性不飽和重合性基を結合し、前記ポリアルキレンポリエーテル構造が40～90重量%を占めるオリゴマー、および

② モノエチレン性モノマーを含有してなる。

これ等の成分の組合せにより、光ファイバー用コーティング材として必要な、柔軟さと強靱さを共に満足し、かつ放射線による硬化速度が速い組成物を与える。このため、これ等の組成物は光ファイバー用ガラスファイバー上に一層のみのコーティングによつても十分ガラスファイバーを保護することも可能である。勿論、必要に応じ二層のコーティングも可能である。したがって本発明の光ファイバーはこれらの成分からなるコーティング組成物の硬化物で一層または二層のコーティングをされた光ファイバーを包含する。

本発明の第1成分としてのオリゴマーは、

(i) エチレン性不飽和基が適度に配置されるため

に、オリゴマーの平均分子量は一般的に2000～8000、好ましくは2500～6000である。もし分子量が2000未満であれば硬化したコーティング組成物は硬くなり、また分子量が8000をこえるならば軟らか過ぎて適当でない。

(ii) オリゴマーの分子鎖中にアミド、尿素、ウレタンから選ばれた一種以上の基を、平均的には200～1000、好ましくは300～900、更に好ましくは400～600の分子量当たり1つ含んでいる。好ましい基はウレタン基であるが、アミド、尿素基も有用である。これ等の基が強靱さを生ずる。

(iii) オリゴマーの40～90重量%、好ましくは50～75重量%が、アルキレンの炭素数が2～6、好ましくは2～4のポリアルキレンポリエーテルより選ばれた部分からなり、これ等は共重合されていてもよく、これ等の分子量は一般的には300～2000、好ましくは600～1200である。この構造を有することにより硬化したコーティング組成物に適当な伸びを与え、かつ熱的变化や機械的刺激によつてガラスファイバーに伝えられる圧力を吸収することができる。

(iv) オリゴマーの各末端はモノエチレン性不飽和重合性基で停止されている。好ましくはアクリル基が望ましい。

本発明で用いられるコーティング組成物の第2成分のモノエチレン性不飽和モノマーは、いかなるモノエチレン性不飽和基を有する化合物でもよく、多くのものは反応性希釈剤として周知のものである。そして通常はコーティング組成物の全重量の20～50%好ましくは25～40%使用される。

後述の通り、紫外線硬化の場合にはアクリル系モノマーが、本目的に最も良い。しかし紫外線以外の他の放射線を用いると、すべての種類の不飽和化合物を用いることができる。コーティング組成物の硬化物を柔らかくするためには、そのホモポリマーのガラス転移温度が10℃以下、好ましくは0℃以下のモノマーを使用することが望ましい。紫外線硬化の場合にはアルキル基の炭素数が2～4のアクリル酸フェノキシアルキル、例えばフェノキシエチルアクリレートが好ましいが、それ以外にアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸の2-ブトキシエタノールあるいは2-エトキシエタノールのエステルもまた有用である。紫外線以外の

放射線を用いるときは、対応するメタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル等も有用である。

本発明の光ファイバーは放射線硬化型コーティング組成物として前述のようなオリゴマーとエチレン性不飽和モノマーとからなる組成物で常法によつて被覆し、放射線を照射して硬化することにより得られる。しかしながら、さらに強靱性の高い強い被覆を希望する場合は架橋剤をコーティング組成物に混入することができる。このような架橋剤としては強い水素結合を形成しうるモノエチレン性不飽和モノマーが好ましい。したがつて本発明の光ファイバーに被覆するコーティング組成物においては前記のようなモノエチレン性不飽和モノマーと強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマーとを併用することが望ましい。この強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマーは組成物の全重量の2~20%、好ましくは3~10%含まれることが望ましい。この強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマーは伸びの力を不当に減少させることなく、限定された強さを与える一種の弱い架橋を作る役割をはたす。通常の架橋剤では強さを与えるが伸びを著しく低下させ、コーティング材は低温で過度に硬くなり、熱的に収縮するにつれファイバーを鋭く曲げ、低温でのマイクロベンディングの原因となり光損失の原因となるが強い水素結合を形成し得るモノエチレン性不飽和モノマーの使用はこの欠点を解消する。望ましい水素結合は、電子受容体あるいは電子供与体として作用するモノマーを使うことにより達成されうるが電子受容体が好ましい。このようなモノマーとしては、ビニルピロリドンが好ましいが、ジアセトンアクリルアミド、イソプトキシメチルアクリルアミド、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、イタコン酸、ジメチルアミノエチルアクリレートも有用なモノマーである。

本発明の光ファイバーに被覆するコーティング組成物においては、さらに開始剤および／または増感剤を必要に応じて添加して用いることができる。特に紫外線で硬化する場合には開始剤および／または増感剤を用いることが好ましい。開始剤および／または増感剤は通常用いられるものであり特に制限はない。

本発明のオリゴマーの製造法の例を以下に説明する。

両末端にイソシアネート基を結合させたポリウレタンをイソシアネートと当量のヒドロキシアルキルアクリレートと反応させる。また別の方法としては、両末端にイソシアネート基を結合させたポリウレタンと2分の1当量のヒドロキシアルキルアクリレートとを反応させた後、未反応のイソシアネート基を、ジオール、ジアミン、アミノアルコール、ジチオール、二塩基酸、およびヒドロキシカルボン酸の如き二価の鎖延長剤でカップリングさせる。このようなジオールの例としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンジオール等が、ジアミンの例としては、エチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ポリアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンジアミン等が、アミノアルコールの例としては、エタノールアミン、モノメチルエタノールアミン等が、ジチオールの例としては、1,6-ヘキサンジチオール、ポリアルキレンジチオール等が、二塩基酸としては、こはく酸、アジピン酸、マロン酸等が、ヒドロキシカルボン酸としては、グリシンやアラニン等が挙げられる。

勿論、上記以外の方法で合成することも可能である。

これらのコーティング組成物は種々のタイプの放射線、例えばβ線、電子線および化学線照射、特に紫外線により硬化する。これ等のコーティング組成物を用いてガラスファイバーにコーティングし硬化する方法は、通常の方法例えばDT2459320、特開昭53-139545号、などに示された方法で行なうことができる。これ等の方法でガラスファイバーにコーティングして紫外線照射により硬化する場合、ガラスファイバーの線引き速度は3~5 m/secと非常に速くシリコン樹脂を用いた場合の通常3~5倍と優れている。また、コーティング組成物のガラスファイバー上へのコーティングは一層のコーティングで十分である。勿論、二層コーティングで使用しても良い。得られた光ファイバーの性能はシリコン樹脂でコーティングした場合と比較し性能的には同等以上で非常に優れており、十分実用的価値を有するも

のである。

#### 【実施例】

##### 合成例 1

攪拌器を備えた反応容器に、4 モル (1064 g) の4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、2 g のジブチル錫ジラウレート (ポリオールに対して0.1%) および1 g の2, 6-ジ・ターシャリブチル4-メチルフエノールを仕込んだ。これに分子量1000のポリオキシプロピレングリコール2モル (2000 g) を4時間に亘つて添加した。発熱反応で温度が上昇するが、約65°C になつたらこの温度に保持した。ポリオールの添加が完全に終つた後も1/2時間攪拌を続け、その後2モル (232 g) の2-ヒドロキシエチルアクリレートを1/2時間に亘つて添加した。この結果50%はアクリレート基で停止し、50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

ポリオキシプロピレンジアミン1モル (230 g) と402.5 g のN-ビニルピロリドンを用意混合した。更に、これを1857.5 g のフェノキシエチルアクリレートに加え、この混合物を素早く約65°C に保持した反応器中の先に合成したポリウレタンに添加した。この添加は温度が80°C をこえない程度の速さで行なうが、添加速度を速めるため冷却して行なつてもよい。イソシアネートの反応は選択的でアクリル官能基は既に形成されたウレタンの水素原子とは反応しない。添加が完了すると反応は終了した。3%ジエトキシアセトフェノン (組成物重量基準) を添加するがこれは光開始剤として働く。表1に示す物性を有する最終生成物は5ミクロンのフィルターを通した後、貯蔵し、使用に供せられる。本組成物の比重は1.08であり、粘度は10000cps (at 25°C) であつた。使用の際は、液状コーティング組成物をガラスファイバーに塗布し、紫外線を照射して硬化する。オーバーコーティングが通常さらに施される。

##### 合成例 2

攪拌器を備えた反応容器に、5モル (1050 g) のトリメチルヘキサジイソシアネート、1288 g の2-エチルヘキシルアクリレート、0.2 g のジブチル錫ジラウレートおよび1 g のフェノチアジンを仕込んだ。これに、2モル (232 g) のヒドロキシエチルアクリレートを添加し、30分間必要に応じて加熱又は冷却することによつて50°C に保

持した。次いで4モル (1720 g) のポリオキシプロピレンジアミンを温度が90°C をこえない速さで添加した。この際添加速度を速めるため冷却して行なつてもよい。ジアミンの添加終了後、全体を冷却した。

この様にして合成した組成物は、アクリレート基で停止したポリ尿素オリゴマーを全体を70重量%含んでいた。

次いで、上記で得られたポリ尿素1000 g に260 g のフェノキシエチルアクリレートおよび140 g のジアセトンアクリルアミドを添加し、更に光開始剤を1~5% (組成物重量基準) 混合し、5ミクロンのフィルターを通し表1に示す物性を有する目的の組成物を得た。

##### 合成例 3

攪拌器、窒素供給口および反応水を除去する凝縮器を備えた反応器に1モル (2000 g) のポリオキシプロピレンジアミン、2モル (232 g) のヘキサメチレンジアミン並びに2モル (376 g) のアゼライン酸を仕込んだ。4モル (72 g) の水が除去されるまで該混合物に180°C で窒素を吹き込んだ。反応混合物を60°C に冷却し、2モル (256 g) のブチルアクリレートを加え60°C で2時間反応し、ブチルアクリレートとアミノ基とのマイケル付加反応 (Michael addition) を完結させた。この様にして第2級アミンで停止したポリアミドを製造した。

このポリアミドに2モル (310 g) のイソシアノエチルメタクリレートを温度が80°C をこえない程度の速度でゆつくりと加えた。反応完結後、1500 g のエトキシエチルアクリレートと550 g のイソブトキシメチルアクリルアミドを添加し、2 g のフェノチアジンを加え混合して5ミクロンのフィルターを通し表1に示す物性を有する目的の組成物を得た。

##### 合成例 4

攪拌器を備えた反応容器に、4モル (1064 g) の4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、2 g のジブチル錫ジラウレートと1 g の2, 6-ジ・ターシャリブチル4-メチルフエノールを加えた。4時間に亘り2モル (2000 g) のポリオキシプロピレングリコール (分子量1000) を添加した。発熱反応のため温度が上昇するが65°C に維持した。反応完結後更に1/2時間保

持した後2モル(232g)の2-ヒドロキシエチルアクリレートと1/2時間に亘って添加した。この結果、50%がアクリレート器で停止し50%はイソシアネート基で停止したポリウレタンが合成された。

1モル(250g)のテトラプロピレングリコールを先に合成したウレタン中に65℃以上の温度で添加した。イソシアネート反応が完結する迄、65℃以上の温度にて約1時間保持した。この反応の完結は反応物の赤外吸収スペクトルを測定することにより確認した。

\* 反応完結後、407gのN-ビニルピロリドンと1860gのフェノキシエチルアクリレートを加えた。最後に、全組成物に対し3重量%のジエトキシアセトフェノンを加えた。表1に示す物性を有する最終生成物は5ミクロンのフィルターを通して後、貯蔵し使用に供した。

#### 合成例 5

合成例4において、N-ビニルピロリドンを使用せず、フェノキシエチルアクリレートの使用量を2267gに変更した以外は合成例4と同様にして表1に示す物性を有する目的の組成物を得た。

表 1

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
オリゴマー中の炭素数2-6のポリアルキレンポリエーテル構造の割合 重量%	62	53	64	63	63
硬化直後の硬化物の物性					
硬断強度 (psi)	600	500	500	600	200
破断伸び (%)	180	200	200	170	100
モジュラス(2.5%) (psi)	600	450	500	650	400

\* 表中各物性は、各コーティング組成物の厚さ75μmの硬化フィルムを25℃で測定したものである。

#### 実施例 1

合成例1の組成物を用いてガラスファイバーにコーティングした時の光ファイバーの光損失のデータを示す。

温度	光損失(dB/km)
+60℃	0
+20℃	0
-20℃	0
-60℃	0.1

ガラスファイバー： グレイデット インデックス ファイバー

コア径 50μM  
外 径 125μM

コーティング組成物は50μMの厚さにコーティ

ングした。硬化条件は3.5Joule/cm<sup>2</sup>のUVエネルギーを用い硬化した。

#### 実施例 2

合成例2-5の組成物を用いて、実施例1と同様にガラスファイバーにコーティングした時の光ファイバーの光損失は実施例1と同一であつて実用上問題はなかつた。また、合成例2-5の組成物を用いた光ファイバーは、60℃の大気中または温水中に1ヶ月保存しても光損失の増加はみられなかつた。

#### 35 [発明の効果]

かくして本発明によれば、柔軟さと強靱さを兼ね備え生産性にも優れた光ファイバーが得られる。